

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-182140

(43)Date of publication of application : 05.07.1994

(51)Int.Cl.

B01D 53/32

B01D 53/34

B01D 53/34

(21)Application number : 04-339198

(71)Applicant : I C KAGAKU KK  
ITOCHU FINE CHEM KK

(22)Date of filing : 18.12.1992

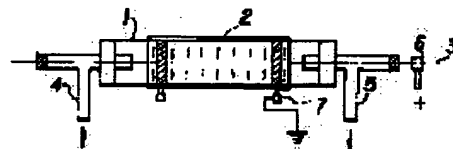
(72)Inventor : UCHIYAMA HIROSHI

## (54) TREATMENT OF OZONE LAYER DESTRUCTING SUBSTANCE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To easily decompose a fluorocarbon compd. by an extremely simple equipment to make the same harmless by decomposing an ozone layer, destructing substance, especially, a chlorine-containing fluorocarbon compd. by atmospheric pressure plasma to form hydrogen chloride and hydrogen fluoride and absorbing these acids into water.

CONSTITUTION: A metal membrane 2 is wound around the outside of a glass cylindrical pipe 1 to be set as one electrode and a metal rod 3 is positioned on the center line of the glass cylindrical pipe 1 to be set as the other electrode and connection terminals 6, 7 are provided to the respective electrodes. Helium, argon or a gaseous mixture of them or a gas compsn. consisting of argon and acetone is introduced into this plasma reaction device and atmospheric pressure glow discharge is generated in the gas atmosphere. A gaseous ozone layer destructing substance, especially, a chlorine-containing fluorocarbon compd. is introduced into the glow discharge and decomposed into hydrogen chloride and hydrogen fluoride by glow discharge plasma and these generated acids are absorbed into water.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-182140

(43)公開日 平成6年(1994)7月5日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B01D 53/32	ZAB	8014-4D		
53/34	ZAB			
	134 E			

審査請求 未請求 請求項の数1(全7頁)

(21)出願番号 特願平4-339198

(22)出願日 平成4年(1992)12月18日

(71)出願人 000101880

イーシー化学株式会社

大阪府大阪市阿倍野区西田辺町2丁目2番15号

(71)出願人 591048508

伊藤忠ファインケミカル株式会社

東京都千代田区平河町1丁目2番10号 平河町第一生命ビル7F

(72)発明者 内山 宏

大阪府枚方市星丘二丁目13番20号

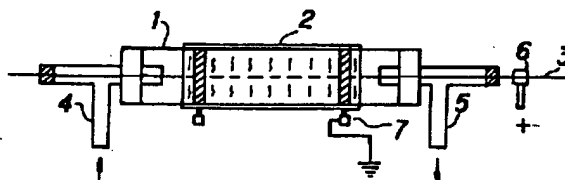
(74)代理人 弁理士 田中 宏 (外1名)

(54)【発明の名称】 オゾン層破壊物質の処理方法

(57)【要約】

【目的】本発明は、オゾン層破壊に関与するガス、特にフロン化合物を分解処理する方法に関する。

【構成】本発明は、対抗する電極の少なくとも一方の電極の表面に固体誘電体を配設してなる誘電被覆電極を有するプラズマ反応装置にヘリウムまたはアルゴン又はこれら混合ガス、あるいは、アルゴンとアセトンからなる気体組成物を導入し、該気体雰囲気下で大気圧グロー放電を起こし、その中にガス状のオゾン層破壊物質を導入してグロー放電プラズマにより該物質を分解し、生じた分解生成物を水に吸収させることを特徴とするオゾン層破壊物質の処理方法である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 対抗する電極の少なくとも一方の電極の表面に固体誘電体を配設してなる誘電被覆電極を有するプラズマ反応装置にヘリウムまたはアルゴン又はこれら混合ガス、あるいは、アルゴンとアセトンからなる気体組成物を導入し、該気体雰囲気下で大気圧グロー放電を起こし、その中にガス状のオゾン層破壊物質を導入してグロー放電プラズマにより該物質を分解し、生じた分解生成物を水に吸収させることを特徴とするオゾン層破壊物質の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はオゾン層を破壊する物質、特に、フロン化合物の処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】現在、オゾン層を破壊する物質として、主としてフロン化合物が考えられており、そのためフロン化合物は、1955年に全廃するように叫ばれている。しかし、現在、フロン化合物はカークーラや冷蔵庫を始めとして、多方面で使用されており、これらのものから回収、無害化する必要がある。そのため、フロン化合物の分解処理についての研究開発が急がれている。特に、問題となっているフロン化合物の種類としては、分子内に塩素を有しているモノフロロメタン(R-11)、ジフロロメタン(R-12)、トリフロロトリクロロエタン(R-113)テトラフルオロジクロロエタン(R-114)、ペンタフロロモノクロロエタン(R-115)或いはテトラフルオロエタン(CFC-134)等の特定フロンは分解が困難である。最近、発表されたフロン化合物の分解処理手段の一つとして、1000°Cの高温プラズマによる分解処理方法がある。しかし、この方法は、1000°Cという極めて高温を発生する必要があり、そのため、処理装置や処理費用等を考える時、実用化にはまだ問題が多い。他方、本発明者は先にアルゴンガス、ヘリウムガスの混合物またはアルゴン、ケトンの混合ガス中で大気圧の中でグロー放電を発生しプラズマを励起して物質の表面を親水、又は疎水化する方法について提案した(特開平3-236475号、米国特許5124173号)。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、ガス状のオゾン層破壊物質、特にフロン化合物の分解処理して無害化する手段について、種々検討した結果、本発明者が先に発明した大気圧プラズマによって高成績で分解することを見出し本発明を完成したもので、本発明の目的は、常温、常圧または常圧に近い加圧下または低圧下で完全にガス状のオゾン層破壊物質、特に塩素を含有するフロン化合物を分解して塩化水素と弗化水素とし且つこれらの酸を水に吸収せしめる処理方法を提供するものであり、経済的にも有利な塩素を化合物中に含むオゾン層

を破壊する物質、特にフロン化合物の分解処理方法を提供するのである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、対抗する電極の少なくとも一方の電極の表面に固体誘電体を配設してなる誘電被覆電極を有するプラズマ反応装置にヘリウムまたはアルゴン又はこれら混合ガス、あるいは、アルゴンとアセトンからなる気体組成物を導入し、該気体雰囲気下で大気圧グロー放電を起こし、その中にガス状のオゾン層破壊物質を導入してグロー放電プラズマにより該物質を分解し、生じた分解生成物を水に吸収させることを特徴とするオゾン層破壊物質の処理方法である。

【0005】即ち、本発明は、本発明者等の発明にかかる大気圧プラズマ処理方法の場合と同様に、ヘリウム、アルゴン、アルゴンとケトン、窒素等の不活性ガス中で大気圧グロー放電を起こし、その中にガス状のオゾン層破壊物質、特にフロン化合物のガス、または蒸気を導入して、グロー放電プラズマにより一挙に分解せしめ、分解によって生成した塩化水素や弗化水素を水に吸収させて塩酸、弗化水素酸として処理し、ヘリウム、アルゴン、アルゴンとケトン、窒素等の不活性ガスは、再びグロー放電発生に使用するもので極めて経済的且つ実用的なガス状のオゾン層破壊物質、特にフロンの分解処理方法によって関するもので、フロン化合物等のガス状のオゾン層破壊物質、殊に塩素を含有するフロン化合物を分解し、得られた分解生成物を水、若しくは酸性水溶液に吸収させるのである。

【0006】以下、本発明について詳細に述べる。本発明におけるガス状のオゾン層破壊物質とはオゾン層破壊に関与する化合物であって、特に塩素を含有するフロン化合物で、具体的には、モノフロロメタン(R-11)、ジフロロメタン(R-12)、トリフロロトリクロロエタン(R-113)テトラフルオロジクロロエタン(R-114)、ペンタフロロモノクロロエタン(R-115)或いはテトラフルオロエタン(CFC-134)等の化合物である。また、現在、規制の対象外ではあるが、トリフルオロメタン(R-3)、モノフルオロペンタクロロエタン(R-111)、モノフロロペンタクロロプロパン(R-211)フロン化合物等のオゾン層を破壊する物質としては考えられるものは、すべて処理でき、更にフロン化合物以外でオゾン層破壊物質である1、1、1、-トリクロロエタン等も、また、同様に処理できる。これらのガス状化合物の処理にあては、該化合物又はその化合物の蒸気を大気圧プラズマ発生装置内に導入する。その導入速度としては装置の大きさによって異なるが、例えば本願発明の実施例のような装置では該化合物の蒸気として200cc、c.~1000cc、c/分が好ましい。

【0007】大気圧プラズマ発生装置におけるプラズマ

発生条件についてのべる。グロー放電を発生させる電源としては周波数50Hz~100KHz、また放送周波数以外で使用が認められている13.56MHzを使用する事ができるが、常温に近い100℃以下の温度で行なうためには200Hz~50KHzが好ましく、30℃~60℃と常温で行うには3KHz~10KHzが最も良い。また、電圧ガスの種類と電極の間隙によっても異なるが、通常1000V~8000Vである。

【0008】大気圧プラズマを発生させるためには装置内に不活性ガス、例えば、ヘリウムガス、アルゴンガス、或いは、アルゴンガスとケトン等の存在下でグロー放電をさせることを要する。ただ、アルゴンガスの場合には、これに少量のケトン蒸気を混合してグロー放電させることを必要としていたが、1、1、1、トリクロロエタンの場合には、ケトンの添加なしで安定なグロー放電を起こすことができ、トリクロロエタンは分解して塩酸のような水溶性の物質に変化する。この場合、アルゴンガスに添加するトリクロロエタンは数ppmから15%の場合でもグロー放電は安定に持続し、従来、アルゴンガス中でグロー放電を起こすために必須であったケトン類、またヘリウムガスのようなグロー放電を起こしやすいガスの混合は不要である。なお、1、1、1、トリクロロエタンの場合、何故放電が容易になるのか明らかではないが、同じような沸点をもつフロンR-113はアルゴン単独のガスに混合しても全く放電は起こらず、分解もされない。したがって、フロンR-113の場合には、実施例のようにヘリウム中か、アルゴンとヘリウム、アルゴンとケトンの混合ガスを使用しなければならない。

【0009】大気圧プラズマ処理によって分解した分解生成物は水に吸収させる。すなわち、分解生成物は、主としてフッ素化合物又は塩素化合物であるので容易に水に吸収され、塩酸やフッ酸なるのでこれらを水に溶解して中和しソーダ塩で除去し、未分解物のガスは常圧タンクに入れ、再度グロー放電中を循環させて使用する。また、グロー放電管を数本直列に接続して処理を行えば、残存するフロン化合物やクロル化合物の完全除去も可能となり、極めて経済的な処理方法である。

【0010】次に本発明を実施するための装置を図面をもって説明する。図1は、本発明で使用する大気圧プラズマ発生装置、図2は、その縦断面図、図3は本発明の処理方法を実施するための説明図である。また、図4は本発明で使用する電極の一例の側面図、図5は本発明で使用する他の例の大気圧プラズマ発生装置の斜視図である。

【0011】図1において、ガラス性の円筒管1の外側に、金属の薄板2を巻き付け一方の電極とした。ガラス性の円筒管1の中心線上に円筒の中心線上に金属の棒3を位置せしめ、他方の電極とし、夫々の電極に接続用ターミナル6及び7を設けてある。ガラス性の円筒1の両

端部にはガラスのT字管4、5を嵌合し、これらガス管の一つの口をガス導入口または排出口とし、ガラス性の円筒1の中心線上にある口を金属棒の支持部とし、この口を閉鎖し、他方の口をプラズマ発生装置につなぐ。

【0012】このような装置において、両電極に高電圧をかけると、ガラス性円筒1のガラスは誘電体の作用をし、図2に示すように、円筒内にグロー放電を発生する。グロー放電を発生させる条件の一例を示すと、T字管4の一つの口から図3の矢印に示すように、ヘリウムガスを導入し、T字管5の一つの口から排出させ、金属薄板1と金属棒3の間に3KHz、2500Vの電圧を印加すると円筒の内部にグロー放電が発生しプラズマ状態に入る。このときの電流は30mA、出力80Wであった。

【0013】本発明において、反応管内は常圧に近い加圧下または低圧下である。常圧に近い加圧下または低圧下と言うのは、図3においてガス導入口4からガスを導入した場合は、水の吸収容器をガスが通過する際の抵抗で円筒内は加圧状態となり、ガスの出口8からポンプによって吸引しながら4からガスを導入する場合、円筒内は大気圧より低圧となる。低圧になると、グロー放電も、より低い電圧で起こるようになるが、本発明の場合は、真空ではなく1気圧を760torrとすれば500torrまでの常圧に近い低圧を意味する。また、上記の装置において使用する電極の一例として、ガラス円筒の外側に図4のように帯状の金属薄板を巻き付けたものを使用する場合には、ガラス管内のグロー放電状態が良く見えるので好ましい。

【0014】上記の装置は一例であり、グロー放電中にフロンを導入する事が分解の手段であるから円筒でなくて、図5のように上下電極でグロー放電を発生させても、またコットレル電気集塵機のような大きな容器中に多数の誘電体でカバーされた電極を設けておいてもよい。また、ガラスは弗化水素に弱く腐食されて寿命が短いから、プラスチック例えばポリエステル、ABS、メタアクリル、ポリイミド、AS、弗素樹脂のような耐酸性の樹脂を使用しても良く、これらは良好な誘電体でもある。次に、上記の装置を用いてフロン溶剤の蒸気を分解した例を実施例として述べる。

【0015】

【実施例】

実施例1

ガス洗浄瓶の中に低沸点の機器洗浄用のフロン溶剤を入れ、ヘリウムをその中通してフロン溶剤の蒸気とヘリウムガスの混合ガスを作り、これをT字管4から円筒の中に導入した。この場合ヘリウムの中に容量で約10%の塩素含有フロン化合物が混合されたが直ちに分解されてオゾン層に全く無害な塩化水素と弗化水素になり図3のように排出ガスを分解物吸収容器6に収納されている水中に導く事で、塩化水素と弗化水素はそれぞれ塩酸と

弗化水素酸となり、ガスを水中に入れるとすぐ水のPHは7から1~2となり酸性を示す。

【0016】また、塩化水素の確認のため排出ガスにアンモニア水をつけたガラス棒を近づけると塩化アンモンの白煙を発生しフロン中の塩素が分解して塩化水素になった事が分かった。円筒内を通過させるガスの流量と速度により分解率は異なるが、上記実施例のものは放電部分の長さ500mm、ガラスの円筒の内径が16mmであり、5リットル/分の流量で10%フロンを含んだヘ\*

無処理

PKNO	TIME	AREA	MK	IDONO	CONC
1	0.05	230			0.0242
2	0.442	948423	V		99.9758
TOTAL		948653			100

処理

PKNO	TIME	AREA	MK	IDONO	CONC
1	0.442	605290			97.3399
2	0.525	16026	V		2.5772
3	0.808	516	V		0.0829
TOTAL		621831			100

【0018】また図3のように水中で分解生成物の塩化水素と弗化水素を取り除いた後、ヘリウムは管7より再び乾燥して再利用が出来るのでランニングコストも非常に安いのも大きな特徴である。

【0019】実施例2

ヘリウムガス中に、1、1、1、トリクロロエタンを添加して5リットル/分の流速で前述のフロン分解の装置

\*リウム/フロン混合物を通過させた時、分解率は約34%、2リットル/分の流量では60%以上の分解率を示し、この処理方法が極めて効果的な事が分かる。処理前のフロン混合ヘリウムガスとプラズマ処理後のガスのガスクロマトグラフチャートを表1に示す。なお、ガスクロマトグラフ測定における試料ガスの採取は、プラズマ処理管の出口（例えば図3における5）で行った。

【0017】

【表1】

と全く同様の装置で処理した結果、分解率は約26%であった。同様に3リットル/分の流速でアルゴンガスに添加したときの分解率は極めて良く、75%に近い。これを表2で示す。

【0020】

【表2】

## 無処理

PKNO	TIME	AREA	MK	IDONO	CONC
1	0.72	189			0.025
2	1.098	1957	V		0.2584
3	1.933	10168	V		1.3427
4	2.372	744955	V		98.374
TOTAL		757269			100

## 処理

PKNO	TIME	AREA	MK	IDONO	CONC
1	0.125	2062			0.971
2	0.467	3808	V		1.7938
3	0.672	540			0.2546
4	1.075	416			0.1958
5	1.758	183			0.0864
6	2.357	205134	V		96.6237
7	4.525	158			0.0747
TOTAL		212302			100

【0021】また、アルゴンガスを乾燥しないで水分を含有させ、同様の処置を行うと、分解率は更に良くなり80%に達する。これを表3で示す。

【0022】  
【表3】

## 無処理

PKNO	TIME	AREA	MK	IDONO	CONC
1	0.282	2575			0.3221
2	0.683	538	V		0.0673
3	1.082	234			0.0293
4	2.362	796045			99.5813
TOTAL		799392			100

## 処理

PKNO	TIME	AREA	MK	IDONO	CONC
1	0.473	3454			1.4863
2	0.557	347	V		0.1493
3	0.692	657	V		0.2827
4	1.1	350			0.1508
5	1.758	1638			0.7051
6	2.378	225644	V		97.1011
7	4.582	290			0.1248
TOTAL		232380			100

## 【0023】

【発明の効果】以上述べたように、本発明は大気圧プラズマによってフロン化合物を分解し、無害化するものであり、従来のような高価なプラズマ発生装置を必要とせず、極めて簡単な設備でフロン化合物を容易に分解出来て無害化しうるもので、その効果は大きい。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明で使用する大気圧プラズマ発生装置

【図2】 図1に示した大気圧プラズマ発生装置の縦断面図

【図3】 本発明の処理方法を実施するための説明図

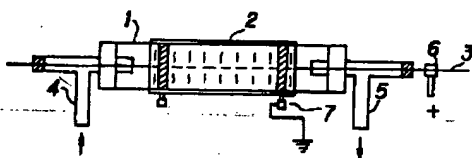
【図4】 本発明で使用する電極の一例の側面図

【図5】 本発明で使用する他の例の大気圧プラズマ発生装置の斜視図

## 【符号の説明】

- 1 ガラス性の円筒管
- 2 金属薄板
- 3 中央金属棒
- 4、5 ガラス製T字管
- 6 分解物吸収容器
- 7 ガス再使用口
- 8、9 接続用ターミナル

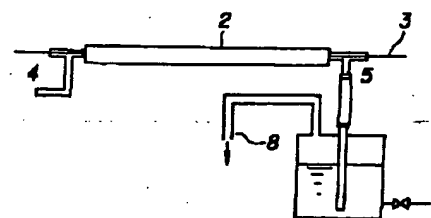
【図1】



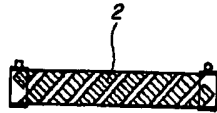
【図2】



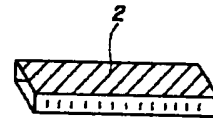
【図3】



【図4】



【図5】



## 【手続補正書】

【提出日】平成5年9月16日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0006】以下、本発明について詳細に述べる。本発明におけるガス状のオゾン層破壊物質とはオゾン層破壊に関与する化合物であって、特に塩素を含有するフロン化合物で、具体的には、モノフロロメタン（R-11）、ジフロロメタン（R-12）、トリフロロトリクロロエタン（R-113）テトラフルオロジクロロエタン（R-114）、ペンタフロロモノクロロエタン（R-115）或いはテトラフルオロエタン（CFC-13

4）等の化合物である。また、現在、規制の対象外ではあるが、トリフルオロメタン（R-3）、モノフルオロペンタクロロエタン（R-111）、モノフロロペンタクロロプロパン（R-211）フロン化合物等のオゾン層を破壊する物質としては考えられるものは、すべて処理でき、更にフロン化合物以外でオゾン層破壊物質である1、1、1、-トリクロロエタン、パークロロエチレン等も、また、同様に処理できる。これらのガス状化合物の処理にあては、該化合物又はその化合物の蒸気を大気圧プラズマ発生装置内に導入する。その導入速度としては装置の大きさによって異なるが、例えば本願発明の実施例のような装置では該化合物の蒸気として200 c. c. ～1000 c. c/分が好ましい。